

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03076684 A**(43) Date of publication of application: **02.04.91**

(51) Int. Cl.

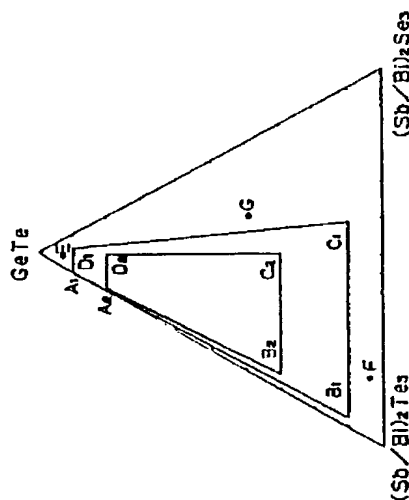
B41M 5/26
G11B 7/24
(21) Application number: **01213029**(22) Date of filing: **21.08.89**(71) Applicant: **HISANKABUTSU GLASS
KENKYU KAIHATSU KK**(72) Inventor: **MIYAZONO YASUSHI
MIKOSHIBA TOSHIAKI
TAJIRI YOSHICHIKA
WATANABE JUN
YAMASHITA TOSHIHARU**(54) **REWRITING TYPE OPTICAL DATA RECORDING
MEDIUM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance recording preserving reliability by raising crystallization temp. by constituting the principal constituent elements of a recording film of film elements of Ge, Sb, Bi, Te and Se.

CONSTITUTION: A part of the Te-element of a recording film consisting of four elements of Ge, Se, Bi and Te is substituted with an Se-element. When GeTe, $(Sb/Bi)_2Te$ and $(Sb/Bi)_2Se_3$ are respectively shown by mol.%, the proper component ratio of the recording film is within a range surrounded by an A_1 -point (90, 9.5, 0.5), a B_1 -point (30, 68, 2), a C_1 -point (30, 28, 42) and a D_1 -point (90, 4, 6). By this method, crystallization temp. is raised without deteriorating high speed recording and high speed erasing capacity and the thermal stability (environmental temp. reliability) of a recording layer can be enhanced.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio



⑫ 公開特許公報(A)

平3-76684

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月2日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

A

8120-5D
6715-2H

B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

⑮ 発明の名称 書換え型光情報記録媒体

⑯ 特 願 平1-213029

⑰ 出 願 平1(1989)8月21日

⑱ 発 明 者 宮 園 泰 神奈川県小田原市曾比3220-1 サンハイツ202号
 ⑱ 発 明 者 御 子 柴 俊 明 神奈川県小田原市蓮正寺470-169 西山マンション101号
 ⑱ 発 明 者 田 尻 善 親 神奈川県小田原市早川2-4-6 シヤトル401号
 ⑱ 発 明 者 渡 辺 準 神奈川県小田原市早川2-4-6 シヤトル202号
 ⑱ 発 明 者 山 下 俊 晴 東京都八王子市元八王子1丁目242-33
 ⑲ 出 願 人 非酸化物ガラス研究開発株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 朝倉 正幸

明 細 書

1. 発明の名称

書換え型光情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 光照射によって記録膜の非晶質状態と結晶質状態の間の可逆的な相転移を生ぜしめ、もって情報の記録及び消去を可能にする書換え型光情報記録媒体において、記録膜の主要構成元素がGe, Sb, Bi, TeおよびSeの5元素からなることを特徴とする書換え型光情報記録媒体。

2. 記録膜の組成が、 $(GeTe)_x \{ (Sb/Bi)_z Te_{1-z} \}_y \{ (Sb/Bi)_z Se_{1-z} \}_z$ 化学式で表わしたとき、第1図における各点の組成比(モル%)をX, Y, Zで表示すると、A₁(90, 9.5, 0.5), B₁(10, 87, 3), C₁(10, 36, 54)およびD₁(90, 4, 6)の各点で囲まれる領域にあることを特徴とする請求項1記載の書換え型光情報記録媒体。

3. 記録膜の組成が、 $(GeTe)_x \{ (Sb/Bi)_z Te_{1-z} \}_y \{ (Sb/Bi)_z Se_{1-z} \}_z$

化学式で表わしたとき第1図における各点の組成比(モル%)をX, Y, Zで表示すると、A₂(80, 19, 1), B₂(30, 67, 3), C₂(30, 35, 35)そしてD₂(80, 8, 12)の各点で囲まれる領域にあることを特徴とする請求項1記載の書換え型光情報記録媒体。

4. 書換え型光情報記録媒体の主要膜構成が基板上に誘電体膜、記録膜、誘電体膜および金属膜を順次積層してなることを特徴とする請求項1, 2または3記載の書換え型光情報記録媒体。

5. 書換え型光情報記録媒体の主要膜の誘電体膜にZnS、金属膜にAl, Cu, AuあるいはAgの中から少なくとも1種類の材料を用いたことを特徴とする請求項4記載の書換え型光情報記録媒体。

6. 金属膜の膜厚が15nmから220nmの範囲にあることを特徴とする請求項5記載の書換え型光情報記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は光学的に情報の記録、再生及び消去を行なうことのできる、いわゆる書換え可能な光情報記録媒体に関するものであって、高速消去性能を劣化させることなく、記録保存信頼性を高めた記録膜とそれにかかわる媒体構成を提供するものである。

[従来技術]

光照射、主にレーザー光の照射によって生じた物質の非晶質状態と結晶質状態の間の可逆的な構造変化(相変化)を積極的に情報の記録に利用した相変化型書換え可能な光情報記録媒体(以下、単に光媒体という)は、情報の高速処理能力に加えて記憶容量が大きく、将来の情報蓄積装置として期待されている。

この光媒体には情報処理の高速化が一段と厳しくなる中で、高速記録した情報をより高速で消去する性能が求められている。光媒体の高速記録及び高速消去性能は記録膜自体の性能のみによって定まるわけではなく、記録膜をとりまく、例えば保護膜や光反射膜および基板、等の光媒体の構成

材料の熱的性質に強く影響を受ける。我々は、これまでGe、Sb、BiおよびTeの4元素を主要構成元素とする新規な記録膜材料に注目し、光媒体の媒体構成及びその成材料を含め記録、消去性能について鋭意検討した結果、高速記録と同時に高速消去性能に優れたものであることを見出し、特許出願(特願平1-145172)を行なっている。

[発明が解決しようとする課題]

光媒体への記録は通常、あらかじめ結晶化を施した記録膜に非晶質化した領域を形成して行われるが、この記録領域は周囲の温度が結晶化温度に到達すると急速に結晶化し、消滅する。そこで、この結晶化温度は出来る限り、高い値であることが望まれている。しかし、前記の特許出願をはかった記録膜は高速記録ならびに高速消去性能に優れる一方で、実用上の結晶化温度が低く、記録状態の環境温度信頼性は改善されなければならない問題であった。

本発明は結晶化温度を高くして記録保存信頼性を向上させることのできる書換え型光情報記録媒

体を提供することを目的としている。

[課題を解決するための手段]

本発明は上記問題点を解決するためになされたものであって、次の手段を構することにより可能なものとなる。すなわち、Ge、Se、BiおよびTe膜の4元素からなる記録膜のTe元素の一部をSe元素によって置換することによって解決をはかる。ここで、記録膜の適正な成分比は第1図の三角図に示すように、GeTe、 $(Sb/Bi)_2Te$ および $(Sb/Bi)_2Se$ をそれぞれモル%で表わしたとき、A点(90, 9.5, 0.5)、B点(30, 68, 2)、C点(30, 28, 42)をしてD点(90, 4, 6)で囲まれた範囲にある。この範囲では、記録など消去の高速性能を有した環境温度信頼性の高い記録膜を用意することが可能である。さらに、A点(80, 19, 1)、B点(30, 67, 3)、C点(30, 35, 35)そしてD点(80, 8, 12)で囲まれた範囲にあると環境温度信頼性が高いばかりでなく、記録保存寿命にも優れた記録膜を用意することが可能である。

A点とB点の線上よりもSe元素の含有量が少ない領域ではSe元素による結晶化温度の改効果があまり期待出来ない。GeTeの含有量がB点とC点の線上よりも少なくなると結晶化温度が著しく低下し、実用上好ましくない。C点とD点の線上よりも $(Sb/Bi)_2Se$ の過剰な領域では消去速度が遅くなるばかりか、記録感度も低下するため適当でない。A点、D点の線上よりもGeTeの過剰な領域では結晶化温度の改善効果が少なく、加えて記録感度の低下や繰返し記録、消去回数の悪化が生じるため適当でない。なお、記録膜のSbとBiの置換比を $Bi/(Sb+Bi)$ で表したとき、0から100%の範囲で任意の値に適宜定めることが可能であるが、望ましくは置換比率は5%から70%の間に設定することがよく、5%以下ではSe元素の含有量によっては消去時間が長くなり、又70%以上では記録・消去繰返し回数が低下するため好ましくない。本発明の光媒体の主要構成を基板上に誘電体膜、記録膜、誘電体膜そして金属膜を順次積層

した構成とすることにより、高速記録ならびに高速消去性能を高める上で効果的である。誘電体膜にZnS、そして金属膜にAl、Cu、AuあるいはAgの中から少なくとも1種類の材料を用いることが望ましい。金属膜の膜厚は15から220nmの範囲にあることが望ましく、15nm以下あるいは220nm以上では記録感度ならびに消去速度の低下が著しく好ましいものではない。

【作用】

記録膜の主要構成元素の1つであるTe元素の一部をSe元素で置換してなる本発明の記録膜は高速記録ならびに高速消去性能を劣化させることなく結晶化温度の向上がはかられ、従って、記録状態の熱的安定性（環境温度信頼性）を高めることが可能となる。

【実施例】

実施例1

本発明の光媒体は第2図に示すように透明基板1上に誘電体膜2、記録膜3、誘電体膜4そして金属膜5を順次積層した構成からなる、透明基板

1としては十分洗浄を施したガラス基板を用いた。第1、第2の誘電体膜2及び4にはZnSそして金属膜5にはAlを用いた。記録膜3はGe、Sb、Bi、Te及びSeの5元素を主要構成元素とした。第1、第2の誘電体膜2、4および記録膜3の膜厚はそれぞれ100-110、190-210および39-41nmの範囲で適宜設定した。誘電体膜、記録膜そして金属膜の成膜は主に高周波マグネトロンスパッタ法により行なった。記録膜用ターゲットには複合ターゲットあるいは合金ターゲットを用いた。

記録膜（膜厚40nm）の結晶化ピーク温度（以下、単に結晶化温度という）は示差走査熱量計を用いて測定し、結晶化温度の活性化エネルギーはキンジヤープロットより算出した。膜組成は光電子分光分析法により求めた。

静止状態における記録、消去特性は830nmの波長を有するレーザ光を光源として第3図に示す光学系を用意し、開口数がおよそ0.52の対物レンズを用いて第2図に示した構造の試料の透明基板側

より記録膜にレーザ光を集光、照射することにより調べた。記録、消去特性の測定に先立って、レーザアニールあるいは真空熱処理により記録膜に初期結晶化を施した。

記録感度は信号コントラストCを

$$C = \frac{I_c - I_a}{I_c} \times 100 (\%)$$

I_a : 記録状態の信号強度

I_c : 未記録状態の信号強度

と定義し、記録パルス幅を一定として、一定の信号コントラストの記録を行なうのに要する記録レーザ出力を測定することで見積った。又、消去時間は信号コントラストを一定とした記録を行ない、消去レーザ出力を一定として、消去信号出力が飽和するのに要する最小消去パルス幅として求めた。

本発明の記録膜の組成適正範囲を第1図に、そして図中の各点について求めた結晶化温度(T_p)、活性化エネルギー(ΔE)、頻度因子(ν_0)、記録消去繰返し回数(N)、記録感度および高速消去性能を表1にそれぞれ示す。

表1

| 組成 | X | Y | Z | T_p (°C) | ΔE (eV) | ν_0 (s^{-1}) | N (回) | 記録感度 | 高速消去 |
|----|----|----|----|------------|-----------------|----------------------|--------|------|------|
| Al | 90 | 9 | 1 | 173 | 2.4 | 10^{30} | 10^4 | ○ | ○ |
| Bi | 10 | 87 | 3 | 126 | 2.2 | 10^{28} | 10^5 | ○ | ○ |
| Ge | 10 | 35 | 54 | 130 | 2.4 | 10^{28} | 10^5 | ○ | ○ |
| Se | 90 | 4 | 6 | 161 | 2.3 | 10^{32} | 10^5 | ○ | ○ |
| Te | 80 | 19 | 1 | 175 | 2.6 | 10^{30} | 10^4 | ○ | ○ |
| Bi | 30 | 67 | 3 | 145 | 2.5 | 10^{29} | 10^5 | ○ | ○ |
| Ge | 30 | 35 | 15 | 141 | 2.5 | 10^{30} | 10^5 | ○ | ○ |
| Se | 80 | 8 | 12 | 160 | 2.6 | 10^{32} | 10^5 | ○ | ○ |
| Te | 95 | 3 | 2 | 193 | 2.4 | 10^{30} | 10^2 | ○ | ○ |
| Bi | 5 | 75 | 20 | 120 | 2.3 | 10^{26} | 10^5 | ○ | ○ |
| Ge | 40 | 12 | 48 | 161 | 2.4 | 10^{28} | 10^5 | ○ | ○ |
| Se | | | | | | | | ○ | × |
| Te | | | | | | | | ○ | × |

* (GeTe)_x ((Sb/Bi)₂Te)_y ((Sb/Bi)₂Se)_z

表1中の記録感度及び高速消去の項目は定性的に性能を表わしたものであって、○印はその性能が優れていることとして×印は劣ることを意味する。記録膜の成分であるGeTe, (Sb/Bi)₂Te₃として、(Sb/Bi)₂Se₃をそれぞれモル%で表わしたとき、記録膜組成の適性範囲はA: 点(90, 9.5, 0.5), B: 点(10, 87, 3), C: 点(10, 36, 54)としてD: 点(90, 4, 6)で囲まれた領域である。この領域では、結晶化温度を効果的に高めることが可能であって、しかも(GeTe)_x((Sb/Bi)₂Te₃)_{1-x}記録膜の高速記録及び高速消去性能が保存されるため、記録及び消去の高速性能を有した環境温度信頼性の高い記録膜を用意することが出来る。

また、非晶質状態の活性化エネルギーがSe元素未含有の(GeTe)_x((Sb/Bi)₂Te₃)_{1-x}記録膜の場合2 eV程度であるのに対して、効果的に高められるため、記録保存寿命の長寿命化が期待出来る。ここで、記録膜中の

SbとBiの置換比は0から100%の間の任意の適宜設定可能であるが、望ましくは5%から70%の範囲にあることがよい。5%以下では記録膜のSe元素の適当な含有量が僅かなものになり、高速消去性能を低下させることなく結晶化温度を高めることが困難になる。一方、70%以上になると、記録、消去繰り返し回数が低下する傾向が認められるため好ましくない。適正範囲外の組成を有する記録膜は次のようなものであった。A: 点とB: 点の線上よりもSe元素の含有量の少ない領域ではSe元素による結晶化温度の改善効果があり期待出来ず適当でない。GeTeの含有量がB: 点とC: 点の線上よりも少なくなると、結晶化温度が著しく低下し、実用上好ましくない(F点)。C: 点とD: 点の線上よりも(Sb/Bi)₂Se₃の過剰な領域では消去速度が遅くなるばかりか、記録感度も低下するため適当でない(G点)。A: 点とD: 点の線上よりもGeTeの過剰な領域ではSe元素による結晶化温度の改善効果が少なく、加えて記録感度の低下や繰

返し記録、消去回数の悪化が生じるため好ましくない(E点)。

次に、実用上好ましい特性を有するA₂, B₂, C₂そしてD₂で囲まれた領域について説明する。各点の組成比(モル%)はA₂点(80, 19, 1), B₂点(30, 87, 3), C₂点(30, 35, 35)そしてD₂点(80, 8, 12)である。この領域では実用上の結晶化温度が高く記録状態の環境温度耐久性に優れており、加えてJhonson-Mehl-Avramiの式と反応速度定数の関係式と非晶質状態の活性化エネルギーを用いて算出した頻度因子が効果的に高くなり、従って、記録保存寿命の優れた記録膜を用意することが可能である。

この領域内の記録膜特性の例として表2に記録膜のBiとSeの含有量を変えた場合の結晶化温度ならびに活性化エネルギーの値を示す。結晶化温度はおよそ157℃以上の高い値を示し、環境温度耐久性に優れたものである。一方、活性化エネルギーは組成によらず2.7 eVという極めて高い値を示し、そして頻度因子も10³⁰から10³²と

高い値であった。Jhonson-Mehl-Avramiの式と反応速度定数の関係式にこれらの数値を当てはめ、記録保存寿命を算出、推定したところ50℃の高湿環境下において記録状態が30年間にわたって90%以上保存されるものであって、記録保存寿命に優れた効果を有する記録膜であることがわかった。A₂, B₂, C₂及びD₂で囲まれた領域では表2以外の組成においてもおよそ同様の良好な結果が得られた。

表 2

| 点 | 光記録膜 (at%) | | | T_p (°C) | ΔE (eV) | ν_0 (s^{-1}) | N (回) | 記録感度 | 高速消去 |
|---|------------|------|--|------------|-----------------|----------------------|--------|---------|---------|
| | Bi | Se | | | | | | | |
| H | 2.1 | 5.1 | | 165 | 2.7 | 10^{31} | 10^5 | | ○ ○ ○ ○ |
| I | 5.2 | 5.3 | | 159 | 2.7 | 10^{32} | 10^5 | ○ ○ ○ ○ | |
| J | 7.4 | 11.1 | | 157 | 2.7 | 10^{31} | 10^5 | ○ ○ ○ ○ | |
| K | 9.6 | 13.2 | | 157 | 2.7 | 10^{31} | 10^5 | ○ ○ ○ ○ | |

* (GeTe)₂ ((Sb/Bi)₂ (Te/Se)₂)₁

厚の関係を示したものである。A₁膜の膜厚が15nmから220nmの範囲にあると、高速記録を効果的に高感度で行なうことが可能であり、50nsから160nmの範囲にあるとより効果的である。同様に、他の組成比の記録膜についても同様の効果が認められた。又、金属膜にA₁に代ってAu、Cu、そしてAgを用いた場合にもA₁と同様の効果が得られた。

高速消去性能は光媒体の構成材料の熱的性質に強く影響を受けるが、本発明の光媒体の構成では、とりわけ用いた金属膜材料の種類ならびにその膜厚によって消去時間が大きく変化し、高速消去到効果的な金属膜材料ならびにその膜厚範囲が見出された。前期の記録感度特性の場合と同様表2のI点の組成比を有する記録膜を用い、信号コントラスト30%一定の記録に対して消去レーザー出力を5.5mW一定として測定した消去時間の金属膜(A₁)の膜厚依存性を第6図に示す。高速消去到効果的なA₁膜の膜厚の範囲が認められ、15nmから220nmの範囲にあることがよく、望ましくは

次に、記録及び消去動作領域をレーザー出力とパルス幅の関係として、高速記録ならびに高速消去性能が本発明の記録膜において保存される様子を表2のJ点の組成を例にとり説明する。第4図に測定結果を示す。曲線Iと曲線IIの間の領域で記録動作が、そして曲線IIIと曲線IVの間の領域で消去動作が行われる。ここで、消去に際して記録時の信号コントラストを30%一定とした。この記録膜はSe元素を11.1at%と多量に含有しているにもかかわらず、パルス幅が50ns以下においても充分記録、消去動作が可能である様子を示している。適性組成範囲内にある他の組成比を有する記録膜においても、同様の効果が認められた。

高速記録が可能であっても必要とするレーザー出力が高すぎるとは実用上問題となるが、本発明の記録膜は高速記録を高感度で行なうことが可能なものであった。以下にその説明を行なう。第5図は表2のI点の組成を有する記録膜を用い、パルス幅を60ns一定として信号コントラスト30%を得るのに要する記録レーザー出力と金属膜(A₁)の膜

20nmから180nmの範囲を用いることがよい。適性組成範囲(A₁-B₁-C₁-D₁)内では高速消去性能を有する他の組成比の記録膜においても、およそ同様に効果が認められた。又、金属膜は前述の記録性能と同様、A₁以外にAu、CuそしてAgを用いた場合にも同様の良好な効果が認められた。

金属膜にTiを用いた場合、記録、消去性能は著しく低下し、高速記録及び高速消去を行うには不適当なものであった。誘電体膜にZnSに代って、Ta₂O₅あるいはSiO₂を用いた場合、記録感度はZnSを用いたときに比べて大きく低下し、例えば、記録時のパルス幅を40nsから100nsの範囲に設定した場合、25mWのレーザー出力においてさえ記録を行なうことは不可能であった。又、消去速度も悪化するため、高速記録及び高速消去を行なうには不適当であった。

外径130nmφの直接プレグループを1主表面に形成したガラス基板(HOYA牌製N5基板)上にZnS、記録膜(表2のJ点の組成)、ZnS、Au、

紫外線硬化樹脂、接着剤そして保護板を順次積層した光メモリーディスクを作成し、動特性の評価を行った結果、本発明の光媒体は高速記録及び高速消去性能に優れたものであることを確認した。以下にその説明を行なう。動特性の測定に先立って、記録膜に初期結晶化を施した。線速度22m/s、キャリア周波数7MHzの下で、分解能バンド幅を30KHzとして求めたC/Nの記録レーザ出力依存性を第7図に示す。およそ19mW以上の記録レーザ出力でC/Nは58dB以上の高い値を示し、本発明の記録膜が高速記録性能に優れた特性を有するものであった。さらに、記録レーザ出力を21mW、消去バイアスレーザ出力を13mWそしてキャリア周波数に2MHzと5.33MHzの2種類を用いて、単一ビームオーバーライト特性を調べたところ、消去率が35dB以上となる良好なオーバーライト性能が得られ、高速においても充分な消去性能が得られるものであった。適性組成範囲内の他の組成においても同様の良好な動特性が得られており、本発明の記録膜は高速記録ならびに高速消去性能に優

れたものであった。

次に、記録状態の環境耐久性について説明する。用意した光メモリーディスクは前記の動特性の組合と同様である。線速度11m/s、記録レーザ出力17mWそしてキャリア周波数5MHzの条件下で記録を行ない、85℃90%RHの恒温恒湿環境下に30日間放置した結果、C/Nは初期の57.5dBから0.5dB程度の低下に止まるものであった。適性組成範囲内の他の組成比の記録膜を用いた場合も、同様の良好な結果が得られており、本発明の記録膜は記録状態の環境耐久性に優れた効果が認められた。比較例

記録膜に $(GeTe)_2(Sb_2(Te/S))_3$ を用い、結晶化温度、活性化エネルギーそして、記録、消去速度について調べた。結晶化温度はSe元素の置換量と共に高くなり、その活性化エネルギーも上昇し、さらには記録速度の大巾な低下も認められなかったが、消去速度に関する限り、Se元素の置換量の増大と共に急激に遅くなり、高速消去を行なう上では好ましいものでは

なかった。

[発明の効果]

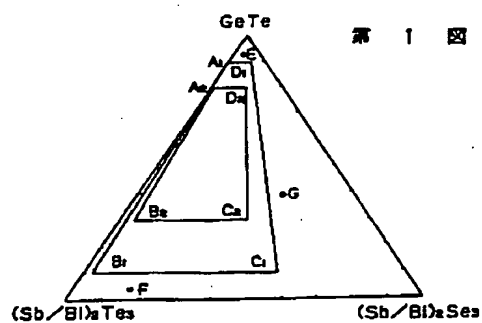
Ge、Sb、BiそしてTeの4元素を主要構成元素とする記録膜のTe元素の一部をSe元素で置換した本発明の記録膜は高速記録及び高速消去性能を劣化させることなく、記録保存環境温度耐久性ならびに記録保存寿命を高める効果が得られる。すなわち、高速情報処理が可能であって、しかも記録情報の保存信頼性に優れた光媒体を用意することとが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

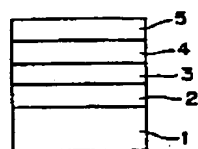
第1図は本発明の光媒体の記録膜の組成適性範囲を示す組成図、第2図は本発明の実施例にかかわる光媒体の構成断面図、第3図は静止状態での記録、消去特性の測定系、第4図はレーザ出力とパルス幅の関係として求めた記録及び消去動作領域、第5図は記録に要するレーザ出力と金属膜(A1)膜厚依存性、第6図は消去に要するパルス幅(消去時間)の金属膜(A1)膜厚依存性そして第7図はC/Nの記録レーザ出力依存性を示す。

1…透明基板、2、4…誘電体膜、3…記録膜、5…記録膜。

非晶化物ガラス研究開発株式会社
代理人 新 倉 正 幸

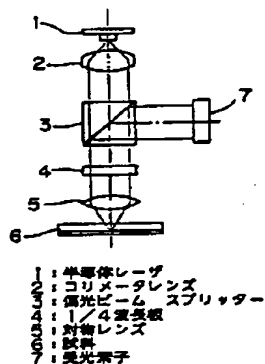


第 2 図

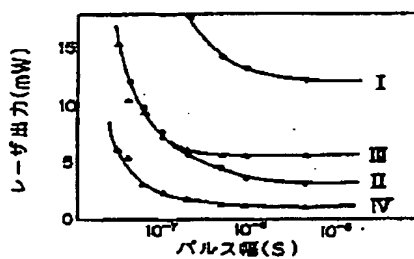


1: 透明基板
2: 防電体膜
3: 防電体膜
4: 防電体膜
5: 金属膜

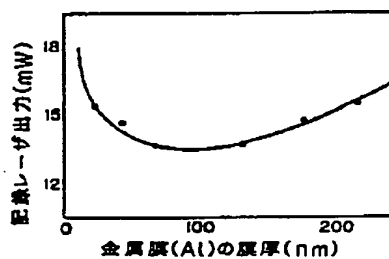
第 3 図



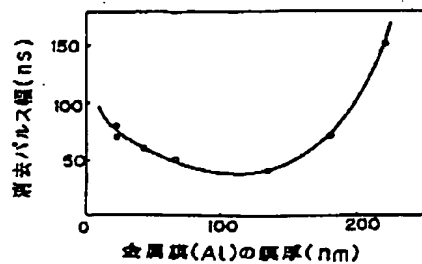
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図

